

10/516358

DT15 Rec'd PCT/PTO 24 NOV 2004

DOCKET NO.: 15675P556

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of:

HACENE LAHRECHE, ET AL.

Application No.:

Filed:

For: **method for epitaxial growth of a
gallium nitride film separated from
its substrate**

Art Group:

Examiner:

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

REQUEST FOR PRIORITY

Sir:

Applicant respectfully requests a convention priority for the above-captioned application, namely:

COUNTRY	APPLICATION NUMBER	DATE OF FILING
France	02/06486	28 May 2002

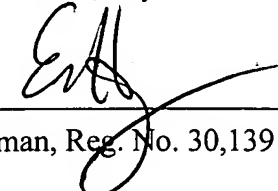
☐ A certified copy of the document is being submitted herewith.

Respectfully submitted,

Blakely, Sokoloff, Taylor & Zafman LLP

Dated: 11/24/09

12400 Wilshire Boulevard, 7th Floor
Los Angeles, CA 90025
Telephone: (310) 207-3800


Eric S. Hyman, Reg. No. 30,139



PCT/FR

03 / 01615

RECEIVED

18 AUG 2003

WIPO

PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 02 JUIN 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE

26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

verfa
N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 300201

REMISE DES PIÈCES DATE 28 MAI 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0206486 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 28 MAI 2002		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Cabinet REGIMBEAU 20, rue de Chazelles 75847 PARIS CEDEX 17 FRANCE	
Vos références pour ce dossier (facultatif) 239587 D19964 MAB			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
21 CONTENU DE LA DEMANDE			
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	Date
Demande de brevet initiale		N°	Date
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCÉDE DE REALISATION PAR EPITAXIE D'UN FILM DE NITRURE DE GALLIUM SEPARÉ DE SON SUBSTRAT			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR			
Nom ou dénomination sociale		LUMILOG	
Prénoms			
Forme juridique		SOCIÉTÉ ANONYME	
N° SIREN		440285278	
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	284, chemin du Plan de Clermont, 06740 CHATEAUNEUF DE GRASSE	
	Code postal et ville		
	Pays	FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

Remplir impérativement la 2^{ème} page



REMISE DES PIÈCES DATE 28 MAI 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0206486 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	DB 540 W / 300301
Vos références pour ce dossier : (facultatif) 239587 D19964 MAB			
6. INFORMATIONS PERSONNELLES			
Nom			
Prénom			
Cabinet ou Société		Cabinet REGIMBEAU	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	20, rue de Chazelles	
	Code postal et ville	75847 PARIS CEDEX 17	
N° de téléphone (facultatif)		01 44 29 35 00	
N° de télécopie (facultatif)		01 44 29 35 99	
Adresse électronique (facultatif)		info@regimbeau.fr	
7. INVENTEUR(S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8. MODALITÉS DE RECHERCHE			
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat <input type="checkbox"/> Établissement différé	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
9. RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10. SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI M. BLANCANEUX	

PROCEDE DE REALISATION PAR EPITAXIE D'UN FILM DE NITRURE DE GALLIUM SEPRE DE SON SUBSTRAT

La présente invention concerne l'élaboration de films de nitrure de gallium (GaN) par épitaxie avec des densités de défauts réduites.

Elle concerne aussi les composants optoélectroniques et électroniques munis de ces films de nitrure de gallium.

Fin 1995, la société Nichia a réalisé une diode laser à partir de nitrures III-V. Un tel résultat a montré qu'on pouvait obtenir une émission laser dans une structure hétéroépitaxiale où la densité de dislocations atteignait 10^8 à 10^{10}cm^{-2} . Fin 1997, Nichia a démontré que l'on pouvait obtenir une émission laser pendant 10000 heures à condition que la structure soit munie d'une couche de GaN de bonne qualité. Il s'agissait de couches de GaN élaborées selon la technologie de surcroissance épitaxiale latérale ELO (Epitaxial Lateral Overgrowth).

Bien que l'on ait longtemps affirmé que les dislocations dans GaN n'agissaient pas comme centres de recombinaison non radiative, il est établi qu'en fait certaines dislocations à composante vis introduisent des centres non-radiatifs et que les performances sont bien supérieures sur une structure de meilleure qualité cristallographique. Ainsi la durée de vie des diodes laser à base de nitrure III-V dépend de manière critique de la densité de dislocations dans les couches de GaN dont elles sont munies.

Tous les efforts actuels convergent vers l'obtention de GaN hétéroépitaxié avec la meilleure qualité cristalline. C'est pourquoi la technique d'épitaxie latérale (ELO) a été largement développée pour GaN avec de nombreuses variantes.

Comme il n'existe pas de films de GaN disponibles d'une surface satisfaisante et en quantité suffisante, les composants à base de nitrure III-V sont élaborés par hétéroépitaxie sur des substrats tels que le saphir, SiC, Si ou autre. Le saphir couramment utilisé comme substrat ne possède pas de plan de clivage, ce qui implique que dans une structure de diode laser à

base de GaN épitaxiée sur saphir, il est difficile de fabriquer des facettes réfléchissantes.

Par ailleurs, l'utilisation d'un substrat comme le saphir présentant à la fois un désaccord de paramètre de réseau et de coefficient de dilatation thermique est responsable de la densité de dislocations très élevée dans les couches hétéroépitaxiales de GaN/saphir.

Différentes technologies de surcroissance épitaxiale latérale ont été développées pour la mise en œuvre de l'ELO, en HVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy ou épitaxie en phase vapeur à partir d'halogénures et d'hydrures), EPVOM (épitaxie en phase vapeur par pyrolyse d'organométalliques) et même par sublimation (CSV pour Close Space Vapour Transport). Toutes permettent d'obtenir des couches de GaN avec des densités de dislocations inférieures à 10^7 cm^{-2} comparées à 10^8 à 10^{10} avec la technologie standard. Cependant, et c'est inhérent à la technologie employée, il subsiste des zones où la densité de dislocations reste élevée, au-dessus d'ouvertures et de joints de coalescence dans une technologie à une étape d'épitaxie, aux joints de coalescence et au milieu des ouvertures dans une technologie à deux étapes, où lors d'une première étape on procède au dépôt par épitaxie de GaN dans les ouvertures après avoir masqué et gravé, notamment par photolithographie, une couche de diélectrique pour former ces dites ouvertures et lors d'une deuxième étape de surcroissance épitaxiale latérale (ELO) on procède à la croissance latérale des motifs de GaN tout d'abord déposés que l'on poursuit jusqu'à leur coalescence.

Une variante connue de la technologie de croissance s'appuie sur l'épitaxie en phase vapeur par pyrolyse d'organométalliques (EPVOM) selon un processus désormais bien établi (sur saphir) : traitement de la surface du saphir, nucléation à basse température d'une couche de GaN ou AlN, recuit jusqu'à la température de croissance finale de cette couche de nucléation et croissance à haute température de GaN (1000-1100°C). Plusieurs technologies ont été développées pour optimiser au mieux cette hétéroépitaxie et limiter à environ $5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ la densité de dislocations dans

GaN notamment ; P. Vennéguès et al, J. Cryst. Growth, 187, 167(1998) ; S. Figge et al, J. Cryst. Growth, 221, 262(2000)

Sur SiC, la couche de nucléation à basse température n'est plus nécessaire, on réalise d'abord une couche de AlN à haute température avant le dépôt de GaN. Toutefois la densité de dislocations reste sensiblement de l'ordre d'environ $5 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$.

Quelle que soit la technologie, la densité des défauts étendus : dislocations, fautes d'empilement, domaines d'inversion, nanotubes atteint $5 \cdot 10^8 \text{cm}^{-2}$. Les dislocations se propagent dans la direction de croissance et émergent en surface où elles peuvent être identifiées par microscopie à force atomique (AFM) ou en cathodoluminescence (CL). Ces dislocations sont néfastes à plusieurs points de vue. D'abord, en densité élevée (supérieure à $5 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$), les défauts dégradent la mobilité électronique ainsi que les propriétés optoélectroniques (intensité de photoluminescence, durée de vie des porteurs). De plus, l'émergence des dislocations en surface se traduit par une dépression en surface (Heying et al., *J. Appl. Phys.*, 85, 6470, 1999). Dans une structure de diode laser à base de multipuits quantiques (MQWs) GaInN, les dislocations perturbent l'ordonnement des MQWs et provoquent une émission lumineuse non-homogène. Enfin, les métaux utilisés pour les contacts ohmiques peuvent aussi diffuser à travers ces dislocations et nanotubes.

Ainsi, comme exposé ci-dessus, la surcroissance par épitaxie latérale (ELO) avec de nombreuses variantes, constitue l'une des méthodes les plus pertinentes pour réduire la densité de dislocations de plusieurs ordres de grandeur, c'est à dire inférieure à environ 10^7cm^{-2} .

Toutefois cette méthode présente d'autres inconvénients notamment pour les couches GaN/saphir de qualité ELO. En effet, le substrat étant le saphir, le clivage de facettes reste très difficile. De plus, il subsiste dans les couches de GaN obtenues par l'ELO des lignes à densité de défauts élevées correspondant aux joints de coalescence, sur lesquels il n'est pas recommandé de réaliser un composant, ce qui réduit la surface disponible pour la fabrication des composants optoélectroniques.

La solution idéale serait ainsi de disposer de GaN de haute qualité cristalline de 5 cm (2 pouces) de diamètre comme c'est le cas pour la plupart des semiconducteurs.

Il est impossible de faire face à ces inconvénients et d'obtenir un monocristal par fusion répondant à ce critère de diamètre, du fait des propriétés physico-chimiques de GaN. En effet, des monocristaux de GaN peuvent être obtenus par croissance en solution à haute température (1800K) sous pression hydrostatique (1,5 GPa). Mais, bien que de très bonne qualité cristalline (densité de dislocations inférieure à 10^4cm^{-2}), la surface de ces cristaux n'excède pas 1cm^2 et le mode de production ne permet pas de faire face aux besoins mondiaux.

Par ailleurs, lorsqu'on utilise la technologie HVPE pour réaliser une couche de GaN, l'inconvénient reste que la densité de dislocations se situe autour de 10^7cm^{-2} . Plus précisément on réalise une couche très épaisse (environ 500 μm) sur saphir en évitant la formation de fissures. Pour des épaisseurs de cet ordre, la densité de dislocations diminue jusque vers 10^7cm^{-3} . Puis, on sépare le substrat soit par abrasion mécanique, soit par séparation laser (LLO).

Pour obtenir un film de GaN séparé de son substrat, de bonne qualité, c'est à dire à densité de dislocations inférieure à 10^7cm^{-2} , sur un diamètre d'au moins 5 cm (2 pouces), il faut tout d'abord utiliser la technologie ELO, puis séparer la couche de GaN formée de son substrat d'origine, et ensuite ré-épaissir la couche de GaN, ou encore réutiliser la couche de GaN ELO ainsi séparé pour une nouvelle croissance.

Le substrat peut être séparé par une voie chimique selon la technique divulguée dans EP 1 041 610, notamment si le substrat est choisi parmi Si, NdGaO₃ ou GaAs. Cette technique permet d'obtenir un film de GaN séparé de son substrat, de bonne qualité. Cette technique n'est pas applicable pour un substrat en saphir, qui est chimiquement inerte. Seule l'ablation laser permet, actuellement, de séparer GaN de son substrat de saphir (LLO). Cette technique repose sur l'utilisation d'une émission laser UV pulsée qui traverse le saphir, mais qui est absorbée au niveau de GaN provoquant une décomposition thermique locale de GaN à l'interface.

Toutefois, il existe un besoin de disposer de techniques alternatives pour obtenir des films de GaN séparés de leur substrat, de 5 cm de diamètre et de qualité ELO, même si les techniques existantes (LLO, couche sacrificielle, abrasion) donnent de bons résultats.

Il est par ailleurs connu de la demande de brevet EP 533 551 que l'on peut fabriquer des films minces de matériaux semi-conducteurs selon le processus suivant :

Dans une première étape, on plante par bombardement des ions créant dans le semiconducteur, à une profondeur voisine de la profondeur moyenne de pénétration de ces ions, une couche de microcavités (ou bulles). Dans une seconde étape, un traitement thermique du semiconducteur ainsi implanté produit un réarrangement de la structure, et la pression induite par les microbulles permet une séparation d'un film mince du reste du semiconducteur.

Toutefois cette technique dite de « smart-cut » n'a jamais été utilisée pour le GaN.

Le but de l'invention est de proposer un procédé de réalisation d'un film de GaN séparé de son substrat, qui soit simple, rapide peu coûteux, et qui fournisse un film de GaN de qualité accrue.

Il est précisé que dans le cadre de la présente invention, le GaN peut être dopé ou non. A titre de substances dopantes on peut notamment citer le magnésium, le zinc, le béryllium, le calcium, le carbone, le bore et le silicium.

On emploie dans la description qui va suivre indépendamment le terme « film de GaN séparé de son substrat » ou « film de GaN autosupporté ».

Ainsi l'invention a pour objet un procédé de réalisation d'un film de nitrure de gallium (GaN) à partir d'un substrat, par dépôt de GaN par épitaxie, caractérisé en ce que le dépôt de GaN comporte au moins une étape de surcroissance épitaxiale latérale (ELO) et en ce qu'il comporte une

étape de séparation d'une partie de la couche de GaN de son substrat par fragilisation par implantation d'ions dans la couche de GaN directement.

Plus particulièrement l'invention concerne un procédé de réalisation d'un film de nitrure de gallium (GaN) tel que décrit ci-dessus, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes successives suivantes :

- (i) le dépôt sur un substrat d'une couche de GaN par épitaxie en phase vapeur ou liquide.
- (ii) une étape d'implantation d'ions de fragilisation de façon à créer des microcavités gazeuses dans la couche de GaN déposée lors de l'étape précédente de sorte à former une zone de fragilisation,
- (iii) une étape de reprise par épitaxie par surcroissance épitaxiale latérale (ELO) pour former une nouvelle couche de GaN et,
- (iv) une étape de séparation spontanée au niveau de la zone de fragilisation.

La ou les étapes de surcroissance épitaxiale latérale de GaN peuvent être effectuées en phase vapeur par exemple grâce aux techniques EPVOM, HVPE ou encore SVT ou liquide (LPE).

Ce procédé permet notamment de placer la zone de fragilisation dans une zone précisément souhaitée du fait que le GaN déposé lors de la reprise d'épitaxie ne gêne pas l'implantation d'ions. Ce procédé permet en outre d'utiliser les hautes températures de la reprise d'épitaxie comme étant le traitement thermique utile pour assurer le réarrangement de la structure pour former les microbulles. Ce procédé permet enfin d'obtenir la séparation spontanée après les différentes phases d'épitaxie, à savoir lors du refroidissement à la fin de la phase de reprise d'épitaxie.

Ce procédé présente notamment l'avantage de ne pas nécessiter de fortes doses d'ions d'implantation mais encore de fournir des films de GaN d'épaisseur homogène et contrôlée, à savoir notamment très fins, de l'ordre de 0,1 μm .

L'invention concerne également tout film de GaN susceptible d'être obtenu par ce procédé. Le film de GaN ainsi obtenu peut présenter une épaisseur variant de 100 à 5000 μm . Selon un mode particulier de

réalisation de l'invention, le film de GaN obtenu peut présenter une épaisseur d'au moins 0,1 mm.

La gamme d'épaisseur que l'on peut viser est donc très large.

Pour un grand nombre d'applications, on cherche à fabriquer des films de nitrure de gallium présentant une épaisseur de plus de 50 μm ; ces films font partie de l'invention.

On propose également un composant optoélectronique et notamment une diode laser, un photodétecteur ou un transistor, caractérisé en ce qu'il est muni d'un film de GaN susceptible d'être obtenu par le procédé de l'invention.

Les substrats peuvent présenter une épaisseur de quelques centaines de micromètres, généralement de l'ordre de 200 μm et peuvent être choisis parmi le saphir, ZnO, SiC, LiAlO₂, LiAlO₂, LiGaO₂, MgAlO₄, Si ou GaAs. Les substrats peuvent être traités préalablement à tout dépôt de GaN par nitruration.

Lors de l'étape de dépôt sur un substrat d'une couche de GaN par épitaxie en phase vapeur (i), on effectue préférentiellement une surcroissance épitaxiale latérale en phase vapeur (ELO) pour minimiser dès le début du procédé de l'invention la densité de défaut. On pourra notamment employer la technologie EPVOM, HVPE ou encore CSVT. On préfère lors de cette étape utiliser la technologie par EPVOM.

Ainsi selon une première alternative de l'étape de dépôt sur le substrat d'une couche de GaN (i), on réalise en premier lieu, après avoir déposé sur le substrat une couche mince de GaN, un dépôt sur le substrat d'un diélectrique approprié, que l'on grave par exemple par photolithographie, de façon à définir des ouvertures, en second lieu une exposition des zones de la couche mince de GaN qui sont en regard et en dernier lieu un dépôt par épitaxie de GaN de façon à induire le dépôt de motifs de GaN sur les zones en regard et la croissance anisotrope et

latérale des motifs, la surcroissance latérale étant maintenue jusqu'à coalescence des différents motifs. Cette première alternative dans la technique ELO est connue et notamment décrite dans la demande de brevet WO99/20816. En particulier les techniques de formation des masques sont connues de l'homme de l'art.

Selon une deuxième alternative de l'étape de dépôt sur le substrat d'une couche de GaN (i), on élimine l'étape de la gravure d'un masque de diélectrique grâce à la formation spontanée de motifs de GaN sous forme d'îlots, jouant le même rôle. Plus précisément, on peut décrire cette deuxième alternative comme suit : On recouvre le substrat par une épaisseur de diélectrique de l'ordre du plan atomique. Après achèvement de la formation de la couche de diélectrique, on dépose une couche de GaN, dite couche tampon continue. L'épaisseur de cette couche peut être comprise entre 10 et 100 nm. La température lors de cette opération peut être comprise entre 500 et 700°C. On procède ensuite à un recuit à haute température comprise entre 900 et 1150°C. La couche tampon se convertit d'une couche continue à une couche discontinue formée de motifs de GaN, ou autrement dit de motifs de GaN sous forme d'îlots. Les zones où le diélectrique est mis à nu fonctionnent alors comme un masque de diélectrique et les motifs de GaN fonctionnent comme les zones de GaN localisées dans les ouvertures réalisées *ex-situ* dans le masque. On procède enfin à un dépôt par épitaxie de GaN de la même façon que dans l'alternative précédente. Cette deuxième alternative dans la technique ELO est également connue et notamment décrite dans la demande de brevet WO99/20816.

Les masques de diélectrique utiles lors de l'étape peuvent être constitués de nitrure de silicium (SiN), SiO₂ ou W. On réalise le dépôt du diélectrique selon des techniques bien connues de l'homme de l'art.

L'implantation d'ions lors de l'étape (ii) peut être mise en œuvre lors d'une étape unique ou d'étapes successives. Les énergies d'implantation peuvent varier de 80 à 160 keV. Les ions d'implantation peuvent être

choisis parmi H^+ , des ions de gaz rares tels que hélium, néon, krypton et xénon ainsi que du bore, que l'on peut utiliser seuls ou en combinaison. On préfère les ions H^+ à titre d'ions d'implantation dans le cadre de la présente invention.

Conformément à l'invention, la température lors de l'implantation peut varier entre 4K et 1000K. A titre d'exemple, cette température peut être maintenue à la température ambiante lors de l'implantation d'ions H^+ dans une couche de GaN. La température de traitement thermique lors de laquelle se produit le réarrangement cristallin, qui correspond à la température de l'épitaxie peut varier de 900 à 1150°C. La profondeur d'implantation varie typiquement entre 50 à 500 nm.

En terme de dose en ions d'implantation, lorsque celui-ci est l'ion H^+ , la dose préférée se situe entre 10^{16} ions H^+ cm^{-2} et $4 \times 10^{16} cm^{-2}$.

L'étape de reprise par épitaxie (iii) peut être mise en œuvre par épitaxie en EPVOM, HVPE, CSVT ou encore LPE (épitaxie en phase liquide – liquide phase epitaxy). On préfère lors de cette étape mettre en œuvre la technologie HVPE.

La séparation spontanée en étape (iv) a lieu du fait du refroidissement de la température de croissance à la température ambiante. Le rapport des épaisseurs de la couche et du substrat peut être de préférence supérieur à 0,5 pour la séparation spontanée.

D'autres caractéristiques, buts et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui va suivre d'un mode particulier de réalisation de l'invention, faite en référence aux figures annexées sur lesquelles :

- la figure 1 est une représentation d'une première étape de surcroissance épitaxiale latérale à deux étapes ;
- la figure 2 est une représentation d'une seconde étape de cette surcroissance épitaxiale latérale ;

- la figure 3 est une représentation d'une étape d'implantation d'ions H^+ dans une couche ELO ;

- la figure 4 est une représentation d'une étape de reprise d'épitaxie en HVPE ;

- la figure 5 est une représentation d'une étape de séparation spontanée de couche ELO.

L'obtention de GaN autosupporté s'effectue, dans le présent exemple, en trois étapes :

La première étape consiste en une croissance de GaN par surcroissance épitaxiale latérale sur un substrat de saphir par EPVOM ;

La deuxième étape consiste en une implantation d'hydrogène ;

La troisième étape consiste en une reprise d'épitaxie en HVPE.

La première étape est schématisée par les figures 1 et 2 : après avoir épitaxié une couche de GaN, référencée 2, sur un substrat de saphir, référencé 1 on réalise *in situ* un dépôt de SiN (masques 3) puis, sur cette couche diélectrique, on grave par photolithographie des ouvertures 3bis selon des directions cristallographiques bien définies $[1-100]$ ou $[11-20]$ GaN. Finalement, on reprend la croissance qui donne d'abord une épitaxie sélective 4.

A la fin de cette première phase, où la vitesse de croissance selon un axe C, orthogonal au plan principal du substrat, est supérieure à la vitesse de croissance latérale, on obtient des bandes à sections triangulaires avec des facettes $\{11-22\}$. A l'intérieur de ces bandes à section triangulaire, les dislocations traversantes ont été courbées à 90° . Dans cette première phase d'épitaxie ELO, on procède ensuite à une surcroissance latérale pour aboutir au final à une couche plane ELO 5. On obtient à la fin de cette étape du procédé une couche de GaN présentant une densité de dislocations inférieure à 10^7 cm^{-2} .

Cet ensemble formé d'une couche GaN ELO 5 et du substrat de saphir 1 est implantée par des ions H^+ (figure 3) de telle sorte que l'on crée des micro cavités 6 dans la couche ELO 5 à une profondeur comprise entre 50 et 500 nm. Les ions sont implantés à des doses comprises entre 1×10^{15} et $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

Lors de la reprise d'épitaxie réalisée ensuite sur cette couche ELO, à haute température, les microcavités 6 coalescent et créent une fragilisation du substrat constitué par la couche ELO dans la zone de clivage. La couche ELO 5 constitue donc alors une zone de clivage fragilisée.

Cette couche fragilisée par l'implantation d'H⁺ est ensuite reprise par épitaxie HVPE. Plus précisément, après implantation, la structure ELO fragilisée mais entière est placée sur le porte-substrat d'un réacteur HVPE. On dépose de 10 à 500 μm de GaN pour former une couche 7 (figure 4).

La technologie HVPE est très largement documentée et la reprise d'épitaxie en HVPE s'effectue ici selon l'état de l'art.

Lors de la reprise d'épitaxie de GaN par HVPE sur cette structure ELO 5 implantée H, on obtient deux principaux effets intéressants.

Un premier effet est que la couche ELO 5 est épaissie sans perdre ses qualités cristallines (on ne génère ni nouvelle dislocation, ni fissure).

Un deuxième effet est que la couche globale 5,7 ainsi obtenue se sépare spontanément de son substrat initial de saphir 1 durant le refroidissement qui, à cause de la différence de coefficients de dilatation thermique du saphir 1 et des couches GaN 5, 7 engendre des contraintes, et on obtient ainsi un film de GaN autosupporté 8 de qualité ELO.

Ce film de GaN autosupporté présente une surface où, comme il est courant en HVPE, on observe des excroissances sous forme de pyramides hexagonales, et sur une face arrière, constituée par la zone de fracture on peut en effet identifier des motifs géométriques correspondant à la structure ELO de départ.

On a ainsi obtenu un film de GaN autosupporté de qualité ELO, c'est à dire avec une densité de dislocations inférieure à 10^7cm^{-2} .

Ce film de GaN peut être poli et utilisé comme film de haute qualité pour la fabrication de composants à base de GaN (électroniques ou optoélectroniques tels que diodes laser, diodes électroluminescentes, photodétecteurs, transistors ...).

D'autres avantages de la présente technologie par rapport à l'état de l'art sont qu'elle permet de réutiliser plusieurs fois le substrat de départ après séparation de la partie HVPE et repolissage, et qu'elle permet de

séparer, par exemple par implantation d'ions H^+ dans le GaN autosupporté des membranes très minces, dont l'épaisseur peut être comprise entre 5 nm et 50 nm de GaN et de les rapporter ensuite sur un substrat bon marché (tel que AlN céramique).

Ainsi l'invention a également pour objet le substrat après séparation de la couche de nitrure de gallium par implantation d'ions, comportant une partie du GaN directement déposé sur le substrat lors de l'étape (i) du procédé selon l'invention, à titre de nouveau substrat pouvant être utilisé pour une reprise par épitaxie de GaN.

L'utilisation du substrat après séparation de la couche de nitrure de gallium par implantation d'ions, comportant une partie du GaN directement déposé sur le substrat lors de l'étape (i) du procédé selon la présente invention, à titre de nouveau substrat pour une reprise par épitaxie de GaN fait également partie de l'invention.

Disposer de films de GaN autosupportés présente un intérêt considérable pour la fabrication de diodes lasers.

En effet, l'utilisation de GaN autosupporté plutôt que GaN ELO/saphir (ou SiC) permet de réaliser des composants laser avec contact face avant et face arrière, et surtout permet de faciliter le clivage des facettes pour réaliser une cavité Fabry-Pérot.

Exemple 1

On utilise un réacteur horizontal ou vertical pour l'épitaxie EVPOM.

On dépose sur un substrat de saphir d'épaisseur 250 μm à 430 μm une couche de GaN par EPVOM en utilisant une procédure particulière qui permet d'obtenir spontanément des îlots par un traitement consistant à recouvrir le substrat par un film de nitrure de silicium dont l'épaisseur est de l'ordre de 0,1 nm. Explicitement, un substrat, notamment en saphir est porté à une température d'environ 1050-1120°C pour être nitruré par exposition à un flux de NH_3 pendant environ 10 minutes. Après cette étape de nitruration, on forme sur la surface un film très mince de nitrure de silicium, le film étant obtenu par réaction entre NH_3 et du silane SiH_4 .

pendant un temps suffisamment long pour limiter l'épaisseur du film à celle d'un plan atomique. Les conditions opératoires sont les suivantes :

Le véhicule gazeux est un mélange d'azote et d'hydrogène en proportion égales (4 sl/mn). L'ammoniac est introduit avec un débit de 2 sl/mn tandis que le silane, sous forme diluée à 50 ppm dans de l'hydrogène, est introduit avec un débit de 50 scc/mn. Dans ces conditions la durée typique de réaction entre NH_3 et SiH_4 est de l'ordre de 30 secondes. Les étapes successives sont suivie par réflectométrie laser.

Après achèvement de la couche de nitrure de silicium, une couche de nitrure de gallium d'épaisseur 20 à 30 nm est déposée sur le film de diélectrique. Le précurseur de gallium est le triméthylgallium (TMGa). La couche de dépôt est faite à basse température, de l'ordre de 600°C.

Après achèvement du dépôt de la couche de GaN, on procède à un recuit à haute température de l'ordre de 1080°C. Sous l'effet conjoint de l'élévation de température, de la présence dans le véhicule gazeux d'une quantité d'hydrogène suffisante et de la présence du film très mince de nitrure de silicium sous la couche de GaN, la morphologie de ladite couche subit une profonde modification résultant d'une recristallisation en phase solide par transport de masse. Lorsque la température approche les 1060°C, on note que la réflectivité de la couche tampon diminue soudainement : la couche tampon initialement continue est alors convertie en une couche discontinue formée d'îlots de nitrure de gallium. En fin de ce processus spontané in-situ de recristallisation, on obtient des motifs ou îlots de GaN de très bonne qualité cristalline et conservant une relation d'épitaxie avec le substrat grâce à la très faible épaisseur de la couche de nitrure de silicium. Les motifs ou îlots de GaN sont isolés les uns des autres par des zones où la couche de nitrure de silicium est mise à nu. Les hauteurs caractéristiques des îlots sont de l'ordre de 240 nm.

Lors de la reprise ultérieure en épitaxie par du nitrure de gallium sur la surface de l'échantillon, les zones où la couche de nitrure de silicium est mise à nu fonctionnent comme un masque pour l'ELO, et les motifs ou îlots de GaN ainsi formés spontanément sont analogues à des motifs ELO ponctuels.

Dépôt d'une couche de nitrure de gallium non dopé :

Après le dépôt de la couche de nucléation, on dépose par épitaxie en phase vapeur par pyrolyse d'organométalliques une couche mince de GaN de 2 μm d'épaisseur. La source de gallium est le Triméthylgallium (TMGa) et la source d'azote est l'ammoniac. Une telle méthode est décrite dans de nombreux documents.

Dépôt d'une couche de GaN ELO :

Après croissance de la couche de nitrure de gallium, on dépose une fine couche de nitrure de silicium en tant que masque en utilisant SiH_4 et NH_3 avec des débits de 50 sccm et 2 slm respectivement. Bien qu'extrêmement fine, cette couche de SiN s'est révélée être un masque parfaitement sélectif. La gravure par photolithographie et attaque ionique réactive est alors effectuée pour réaliser des ouvertures linéaires de 3 μm espacées de 7 μm . Les ouvertures linéaires sont avantageusement orientées dans la direction [10-10] de GaN, bien que la variante du procédé décrite dans cet exemple puisse être conduite pour d'autres orientations linéaires, notamment [11-20].

La reprise par épitaxie sur les zones dégagées est effectuée par du GaN non intentionnellement dopé dans des conditions opératoires telles que la vitesse de croissance selon la direction [0001] des motifs excède suffisamment la vitesse de croissance selon la direction normale aux flancs inclinés des dits motifs. Dans de telles conditions, l'anisotropie de croissance conduit à la disparition de la facette (0001). Le premier temps de la mise en œuvre du procédé ELO s'achève lorsque la disparition de la facette (0001) du motif GaN est assurée. En fin du premier temps, les motifs de GaN ont pris la forme de bandes dont la section est triangulaire.

Le deuxième temps de l'ELO consiste en la reprise en épitaxie en modifiant les conditions de croissance pour changer l'anisotropie de croissance pour qu'elle devienne favorable à la planérisation des motifs de

GaN. Comme décrit dans WO 99/20816, ceci peut être obtenu soit en ajoutant du magnésium dans la phase vapeur soit en augmentant la température. Durant ce deuxième temps, les motifs de GaN se développent avec une expansion de la facette (0001) (qui réapparaît au sommet de chaque motif) tandis que la surface des facettes latérales diminue. Le deuxième temps prend fin lorsque les flancs ont disparu, la surface supérieure du dépôt formée par les motifs coalescés est plane. Cette structure est implantée par des ions H^+ et reprise en HVPE comme suit :

Reprise en HVPE de la couche ELO implantée.

Après avoir subi une implantation d'ions d'hydrogène dans des doses comprises entre 1×10^{15} et $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, la couche ELO est réutilisée comme substrat et placée dans un réacteur HVPE afin d'obtenir une épaisseur de GaN suffisante pour produire l'effet de séparation spontanée.

La montée en température s'effectue dans une atmosphère mixte d'azote (2,5 slm) et d'ammoniac (0,5 slm). Dès que la température de 1030°C est atteinte, la phase vapeur est modifiée, un mélange de 0,5 slm d'azote et de 2 slm d'hydrogène est maintenu comme nouveau gaz vecteur, tandis que le débit d'ammoniac est réduit à 0,4 slm.

La première phase de la croissance d'une couche épaisse de GaN est alors amorcée en introduisant dans la phase vapeur un débit de 15 sccm de chlorure de gallium obtenu par réaction de 15 sccm de HCl avec du gallium liquide maintenu à une température égale à celle du substrat (1030°C). Dès que le chlorure de gallium est mis en contact avec l'ammoniac, il y a formation instantanée de GaN qui se dépose sur le substrat avec une vitesse de croissance d'environ $40 \mu\text{m}$ par heure avec ces débits.

Il est nécessaire d'obtenir un film de GaN suffisamment épais, donc suffisamment résistant d'un point de vue mécanique pour que la séparation ultérieure implique toute la surface traitée et donc pour éviter la fracture de la couche de GaN en morceaux de faible surface. La croissance se poursuit

ainsi durant plusieurs heures dans ces conditions expérimentales afin d'atteindre une épaisseur d'au moins 200 μm de la couche de GaN.

La croissance est alors interrompue et tout en restant sous flux d'ammoniac, les paramètres expérimentaux sont modifiés afin de réduire la rugosité de la surface qui est très importante dans les conditions opératoires décrites précédemment. La température de croissance est portée à 1050°C, le flux d'ammoniac est augmenté jusqu'à 1 slm et la composition du gaz vecteur est modifiée pour avoir un mélange de 1slm d'hydrogène et de 1,5 slm d'azote.

Dès que la température du substrat atteint 1050°C, la croissance est alors reprise en introduisant un débit de 5 sccm de HCl sur le gallium liquide conduisant à un débit de 5 sccm de chlorure de gallium dans la phase vapeur. La croissance est poursuivie dans ces nouvelles conditions pendant environ 2 heures.

La croissance est alors définitivement achevée en dérivant le flux de HCl vers l'extérieur et le refroidissement s'opère dans une atmosphère constituée uniquement d'azote et d'ammoniac avec une rampe de température de 2.5°C par minute. Quand la température du substrat est inférieure à 800°C on peut complètement interrompre le débit d'ammoniac.

REVENDECATIONS

1. Procédé de réalisation d'un film de nitrure de gallium (GaN) à partir d'un substrat, par dépôt de GaN par épitaxie, caractérisé en ce que le dépôt de GaN comporte au moins une étape de surcroissance épitaxiale latérale (ELO) et en ce qu'il comporte une étape de séparation d'une partie de la couche de GaN de son substrat par fragilisation par implantation d'ions dans la couche de GaN directement.

2. Procédé de réalisation d'un film de nitrure de gallium (GaN) selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes successives suivantes :

- (i) le dépôt sur un substrat d'une couche de GaN par épitaxie en phase vapeur ou liquide,
- (ii) une étape d'implantation d'ions de fragilisation de façon à créer des microcavités gazeuses dans la couche de GaN de sorte à former une zone de fragilisation,
- (iii) une étape de reprise par épitaxie par surcroissance épitaxiale latérale (ELO) pour former une couche de GaN et,
- (iv) une étape de séparation spontanée au niveau de la zone de fragilisation.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le dépôt de GaN lors de l'étape (i) est effectué par épitaxie par surcroissance épitaxiale latérale ELO en phase vapeur ou liquide.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisée en ce que l'on met en œuvre l'étape (i) par la technologie par épitaxie en phase vapeur à partir d'halogénures et d'hydrures (HVPE) , par la technologie par épitaxie en phase vapeur par pyrolyse d'organométalliques (EPVOM) ou par sublimation (CSVV).

5. Procédé selon la revendication 3 ou 4, caractérisé en ce que l'étape (i) comporte les étapes suivantes :

- dépôt d'une couche de GaN,

- dépôt d'une couche de diélectrique que l'on grave pour obtenir des ouvertures,

- dépôt de GaN dans les zones de GaN localisées dans les ouvertures puis,

- dépôt de GaN donnant lieu à une surcroissance latérale jusqu'à coalescence des motifs de GaN.

6. Procédé selon la revendication 3 ou 4, caractérisé en ce que l'étape (i) comporte les étapes suivantes :

- dépôt de diélectrique d'une épaisseur de l'ordre du plan atomique,

- dépôt d'une couche tampon de GaN,

- recuit à haute température comprise entre 1050 et 1120°C de sorte que la couche tampon se convertit d'une couche continue à une couche discontinue formée de motifs de GaN sous forme d'îlots puis,

- dépôt par épitaxie de GaN.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les ions d'implantation peuvent être choisis parmi H^+ , des ions de gaz rares tels que hélium, néon, krypton ainsi que du bore.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que les énergies d'implantation peuvent varier de 80 à 160 keV .

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que les ions implantés dans la couche de GaN sont des ions H^+ .

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que les ions d'implantation sont des ions H^+ et la dose d'implantation en ions H^+ varie de 10^{16} à $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 10, caractérisé en ce que la séparation spontanée au niveau de la zone de fragilité de la couche formée lors de l'étape (i) définie à la revendication 2, est mise en oeuvre par un retour à température ambiante après la reprise d'épitaxie.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la profondeur d'implantation varie entre 50 et 500 nm.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le substrat est choisi parmi le saphir, ZnO, 6H-SiC, LiAlO₂, LiAlO₂, LiGaO₂, MgAlO₄, Si ou GaAs.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que le substrat est un substrat en saphir.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 14, caractérisé en ce que la surcroissance épitaxiale latérale selon l'étape (iii) telle que définie à la revendication 2 est effectuée par épitaxie en EPVOM, en HVPE, en CSVT ou en épitaxie en phase liquide (LPE).

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que le nitrure de gallium est dopé lors d'au moins une des étapes de surcroissance épitaxiale latérale par une substance dopante pouvant être choisie parmi le magnésium, le zinc, le béryllium, le calcium, le carbone, le bore ou le silicium.

17. Film de nitrure de gallium, caractérisé en ce qu'il est susceptible d'être obtenu par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16.

18. Film de nitrure de gallium selon la revendication 17, caractérisé en ce qu'il présente une épaisseur supérieure à 50 μm .

19. Substrat après séparation de la couche de nitrure de gallium par implantation d'ions selon le procédé tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 16, comportant une partie du GaN directement déposé sur le substrat lors de l'étape (i) telle que définie dans la revendication 2, à titre de nouveau substrat pouvant être utilisé pour une reprise par épitaxie de GaN ultérieure.

20. Utilisation du substrat après séparation de la couche de nitrure de gallium par implantation d'ions selon le procédé tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 16, comportant une partie du GaN directement déposé sur le substrat lors de l'étape (i) telle que définie dans la revendication 2, à titre de nouveau substrat pour une reprise par épitaxie de GaN.

21. Composant optoélectronique, caractérisé en ce qu'il est muni d'un film de GaN selon la revendication 17 ou 18.

22. Diode laser, photodétecteur ou transistor, caractérisé en ce qu'il est muni d'un film de GaN selon la revendication 17 ou 18.

1 / 2

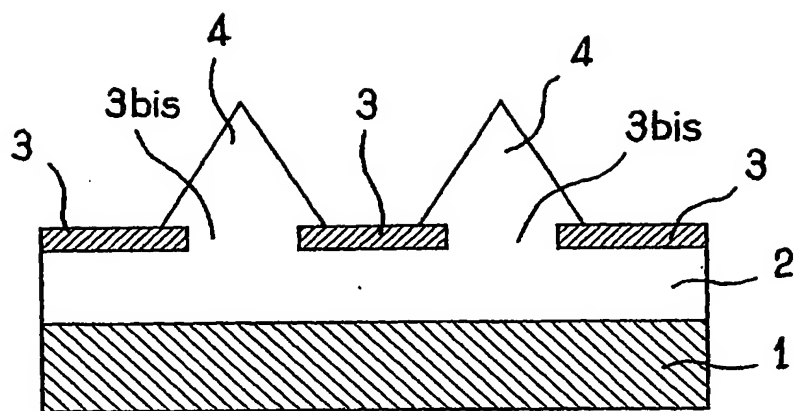


FIG.1

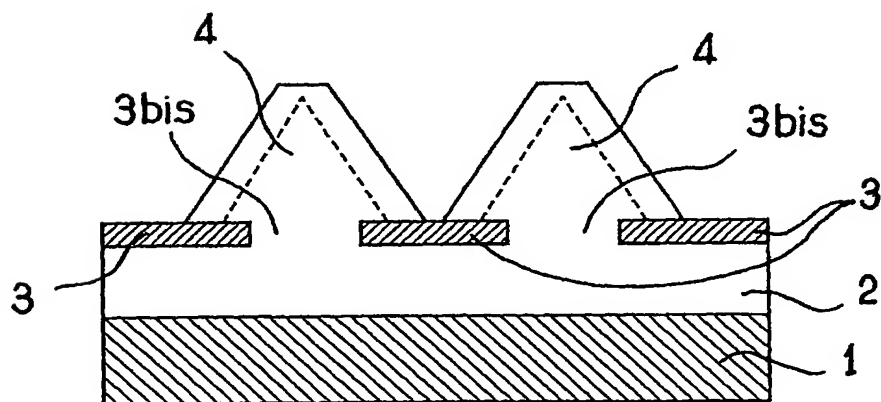


FIG.2

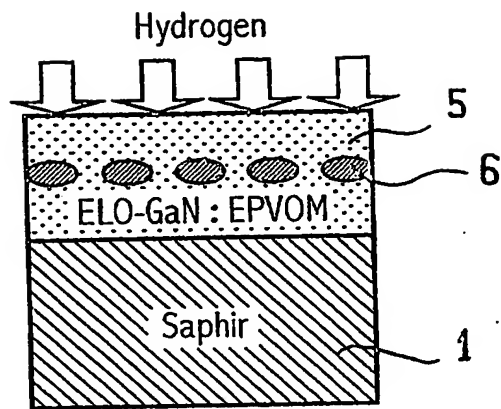


FIG.3

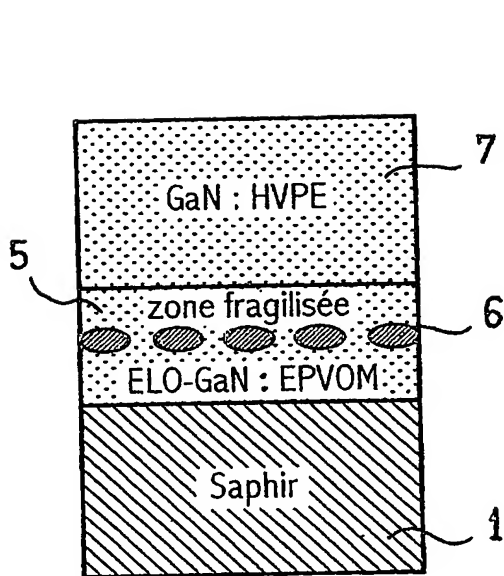


FIG.4

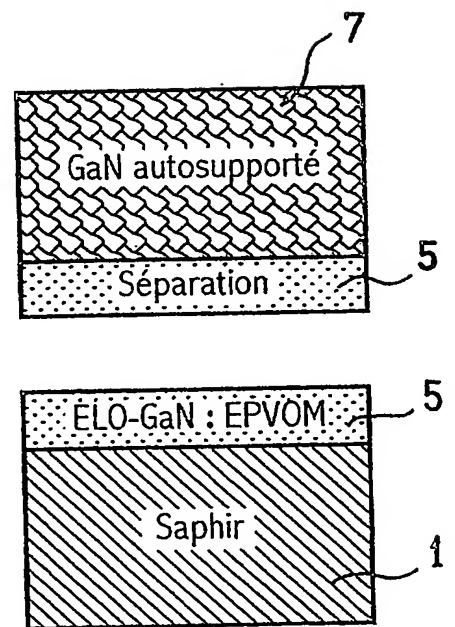


FIG.5

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1.
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260399

Vos références pour ce dossier (facultatif)		239587 D19964 MAB	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0206486	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
PROCÉDE DE REALISATION PAR EPITAXIE D'UN FILM DE NITRURE DE GALLIUM SEPARÉ DE SON SUBSTRAT			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
LUMILOG : 284, chemin du Plan de Clermont, 06740 CHATEAUNEUF DE GRASSE - FRANCE			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		LAHRECHE Hacène	
Prénoms			
Adresse	Rue	5 Rue Olivier Noyer	
	Code postal et ville	75014 PARIS FRANCE	
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		NATAF Gilles	
Prénoms			
Adresse	Rue	La Closerie Marina - Bât.A	
	Code postal et ville	495 Chemin de la Gabelle 06220 GOLFE JUAN FRANCE	
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		BEAUMONT Bernard	
Prénoms			
Adresse	Rue	282 Chemin du Val Martin	
	Code postal et ville	06560 VALBONNE FRANCE	
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		92-1001	